(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-174017

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

技術表示箇所

F01N 3/24

E

B01D 53/86 ZAB

53/94

B 0 1 D 53/36

ZAB

104 A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全9頁) 最終頁に続く

FΙ

(21)出願番号

特顧平5-319931

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(22)出願日 平成5年(1993)12月20日

(72)発明者 池田 卓弥

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

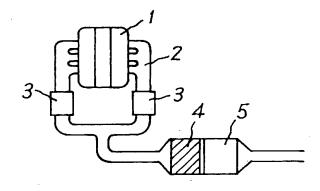
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】 自動車などの内燃機関の始動時に排出される 排ガス中の高濃度の炭化水素 (HC) を効率よく吸着し、 吸着層からHCが脱離し始める温度においても、脱離した HCが効率よく浄化される排ガス浄化装置を得る。

【構成】 排気流入側に、ハニカム担体に理論空燃比近 傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元 触媒をコーティングした触媒A4を配置し、排気流出側 にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトを コーティングし、好ましくはこの上に触媒層を備えてな る吸着触媒B5を配置して成る排ガス浄化装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気流入側にハニカム担体に理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒をコーティングした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

1

【請求項2】 吸着触媒Bがゼオライト層上に活性セリアおよび/またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金、パラジウムおよびロジウムからなる群か 10 ら選ばれた1種以上の貴金属を含む触媒層を備えてなることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化装置。

【請求項3】 吸着触媒Bにおけるゼオライトとしてモルデナイト、USY、βゼオライトおよびZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用いたことを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの浄化装置に関するものである。 【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と、窒素酸化物 (NOX)の還元を同時に行なう触媒が汎用されている。このような触媒は、例えば特公昭58-20307号公報にもみられるように、耐火性担体上のアルミナコート層に、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) およびロジウム (Rh) の貴金属、及び場合により助触媒成分としてセリウム (Ce)、ランタン (La)等の希土類金属またはニッケル (Ni)等のベースメタル酸化物を添加したものがほとんどである。

【0003】かかる触媒は、排ガス温度とエンジンの設定空燃比の影響を強く受ける。自動車用触媒が浄化能を発揮する排ガス温度としては、一般に300 ℃以上必要であり、また空燃比は、HCとCCの酸化とNOX の還元のバランスがとれる理論空燃比(A/F=14.6)付近で触媒が最も有効に働く。従って、従来の三元触媒を用いる排ガス浄化装置を取り付けた自動車では、三元触媒が有効に働くような位置に設置されており、また排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

【0004】従来の三元触媒をエキゾーストマニホール ド直後に設置しても、排ガス温度が低い(300 ℃以下) エンジン始動直後には触媒活性が低く、始動直後(コールドスタート時)に大量に排出されるHKは浄化されずに そのまま排出されてしまうという問題がある。

[0005]上記の課題を解決するための排ガス浄化装置として、触媒コンバータの排気上流側にコールドHCを吸着するための吸着剤を納めたHCトラッパーを配置したものが特開平2-135126号公報や特開平3-141816号公 50

報に提案されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 2-135126号公報に記載されている自動車排気ガス浄化 装置では、

2

- (1) 吸着材の下流側に触媒成分を含浸しているため、触 媒が活性温度に達する前に上流側の吸着材からHCが脱離 してしまう。
- (2) ゼオライトへ触媒金属溶液を含浸しているため、触 媒成分の耐久性に乏しい。また、特開平3-141816号公 報に記載されている排気ガス浄化装置では、
- (3) 吸着したHCの脱離制御を温度センサ、バイバス管、 制御装置等を用いて行なっているため、システムが複雑 で信頼性や排気レイアウト上実用的ではない。という問 題があった。

[0007]従って本発明の目的は、上記従来技術に存在する問題を解決し、エンジン始動時に排出される高濃度のHCを効率よく吸着し、吸着層からHCが脱離し始める温度においても脱離したHCが効率よく浄化される排ガス 浄化装置を提供するととにある。

[8000]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の従来技術に存在する問題に着目し、HC吸着に有効なゼオライト層上に触媒層を備えたことを特徴とする吸着触媒の製造方法を特願平5-273780号および特願平5-273781号公報で提案した。これらの方法で得られた触媒は表層の触媒層が内層のゼオライトよりも早く加熱されるため、ゼオライト層からHCが脱離する段階において触媒層が活性化されており、HCが良好に浄化される。本発明者等はさらに鋭意研究を重ねた結果、上記吸着触媒を床下位置に装着し、エンジン始動直後に緩やかに加速もしくは低速走行を続けた場合、表層の触媒層が活性化する前に内層のゼオライト層から吸着していたHCの一部が脱離するため、エンジン始動時に排出されたHCの浄化能が少し低下するということがわかった。

【0009】本発明は、上記問題点を解決するために、 排気流入側にハニカム担体に理論空燃比近傍でHC, COや よびNOx を浄化する三元触媒をコーティングした触媒 A を配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着 に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒 B を配 置したことを特徴とする排ガス浄化装置に関するもので ある。

【0010】上記吸着触媒Bとしては、ゼオライト層上 に活性セリアおよび/またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金 (Pt)、ハラジウム (Pd) およびロジウム (Rh) からなる群から選ばれた1種以上の貴金属を含む触媒層を備えるものが好ましい。

【0011】本発明で使用される担体は、モノリス型の ハニカム形状のもので、コージエライト質担体、メタル 担体等任意のものが使用される。 【0012】一般的にゼオライトは低温時にHを吸着し、昇温とともに脱離する。触媒がある温度で急激に活性化するのに対し、ゼオライトからの脱離は温度上昇に対してある分布を持って排出される。そして、排ガス温度の上昇に伴い、吸着触媒前に配置した触媒も活性化し、反応熱によって触媒出口温度、すなわち吸着触媒入口温度が上昇する。との温度上昇によって吸着触媒表層の触媒も早く活性化するため、ゼオライト層から吸着していたHCが脱離するときに、効率よく浄化することができる。しかも、吸着触媒前に触媒を配置することにより、ゼオライト層の温度上昇も抑えられるため吸着能も向上する。

【0013】ゼオライトには多くの種類があるが、本発明の吸着触媒Bに用いるゼオライトとしては、常温ないし比較的高い温度まで水存在雰囲気下でも充分なHC吸着能を有し、かつ耐久性の高いものを適宜選択する。例えば、モルデナイト、USY、βゼオライト、ZSM-5等が挙げられる。排ガス中の多種類のHCを効率よく吸着するためには、細孔構造の異なるゼオライトを2種以上混合するのがより好ましい。

【0014】各種ゼオライトはH型でも十分な吸着能力を有するが、Pd, Ag, Cu, Cr, Co,Nd等をイオン交換法、含浸法、浸渍法等の通常の方法を用いて担持することにより、吸着特性および脱離抑制能をさらに向上することができる。各担持量は任意でよいが、例えば0.1~15重量%位が好ましい。0.1 重量%より少ないと吸着特性および脱離抑制効果が少なく、逆に15重量%を越えても効果は変わらない。

【0015】また、流入側の触媒Aと流出側の吸着触媒Bの距離は任意でよいが、近すぎると背圧上昇によるエンジン性能の低下を引き起こす可能性があり、逆に離れすぎていると、流出側の吸着触媒表層の触媒温度が上がらず脱離HCの浄化率が低下する可能性もある。従って触媒Aと吸着触媒Bの距離は10~50mmの範囲とするのが好ましい。

[0016]

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例および試験例 によりさらに詳細に説明する。尚例中の部は特記しない 限り重量部を表す。

実施例1

Ptを担持した活性セリア粉末(以下、Pt/CeO、と記す)100部、アルミナ50部、2%硝酸150 部を磁気ポットに仕込み、振動ミル装置で40分間もしくは、ユニバーサルボールミル装置で6.5 時間混合粉砕して、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体を吸引コート法で給水処理した後、前記製造したスラリーを担体断面全体に均一に投入し、吸引コート法で余分なスラリーを除去した。その後、乾燥を行い、400℃で1時間仮焼成した。とれにより、Pt/CeO。層が100g/Lコート量で担体にコートされた。上記ウォシュコー

ト、乾燥、焼成をさらに繰り返して合計200g/LのPt/ CeO。層をコートした。次に、Rhを担持したアルミナ粉末 (以下、Rh/Al, O, と記す) 100 部、アルミナ50部、2 %硝酸150 部を磁器ポットに仕込み、前記と同様にして ウォシュコートスラリーを製造し、同方法でPt/CeO, 層 の上に50 g/L のRh/Al,O, 触媒層をコートし、乾燥 後、空気雰囲気650 ℃で3時間の焼成を行い、排気流入 側の (触媒A1) を得た。また、H型ZSM-5 (SiQ/ Al, O, = 700) (以下 Z S M - 5 と記す) 100 部、シリカ 10 ゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部及び水15部 を磁性ポットに仕込み、前記と同様にして ZSM-5ス ラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150g/L コ ートし、乾燥、400 ℃で1時間焼成を行った。前記と同 様にしてZSM-5層の上に100g/LのPt/CeO,触媒層 をコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行った。さら にPt/CeO。層の上にRh/A1,O,触媒層を50 g/L コート し、乾燥後、空気雰囲気650 °Cで3時間の焼成を行い、 排気流出側の(吸着触媒B1)を得た。排気流入側に (触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B1)を組合 せ、(タンデム型吸着触媒-1)を得た。

【0017】実施例2

H型ZSM-5 (SiQ, /AI, Q, =700) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100 部及び水15部を磁性ポットに仕込み、実施例1と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150q/Lコート、乾燥、400 ℃で1時間焼成を行なった。次に、Pdを担持したアルミナ粉末(以下、Pd/AI, Q, と記す)100 部、アルミナ50部、2%硝酸150 部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でフォシュコートスラリーを製造し、同コート方法でZSM-5層の上に100q/LのPd/AI, Q, 層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同方法でRh/AI, Q, 触媒層をPd/AI, Q, 層上に50 q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B2)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B2)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-2)を得た。

【0018】実施例3

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, =700) 50 部、H型US Y (SiQ, /Al, Q, =50) (以下USYと記す) 50部、シ 40 リカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100部、水15 部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100q/LのPt/CeQ, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPt/CeQ, 層上に50q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B3)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B3)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-3)を得た。

[0019] 実施例4

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 50部、H型US Y (SiQ, /Al, Q, = 50) 50部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPd/Al,Q,触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al,Q,触媒層をPd/Al,Q,層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B4)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B4)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-4)を得た。

【0020】実施例5

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, =700) 67 部、H型USY (SiQ, /Al, Q, =50) 33部、シリカゾル(固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPt/CeQ,触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPt/Al, Q, 層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B5)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B5)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-5)を得た。

【0021】実施例6

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, =700) 67 部、H型USY (SiQ, /Al, Q, =50) 33部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100q/LのPd/Al,Q,触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al,Q,触媒層をPt/Al,Q, 層上に50 q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B6)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B6)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-6)を得た。

【0022】実施例7

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 50 部、H型モルデナイト (以下モルデナイトと記す) (SiQ, /Al, Q, = 200) 50 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に15 Qg/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1

と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に10 0の/LのPt/CeO、触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/A1, O、 触媒層をPt/CeO、層上に50 Q/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B7)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B7)を組合せ、(タンデム型吸着触媒B7)を得た。

【0023】実施例8

H型ZSM-5 (SiQ, /AI, Q, = 700) 50 部、H型モルデナイト (SiQ, /AI, Q, = 200) 50 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に100q/LのPd/AI, Q, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/AI, Q, 触媒層をPt/AI, Q, 層上に50 q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B8)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B8)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-8)を得た。【0024】実施例9

H型ZSM-5 (SiQ, \angle Al, Q, = 700) 50 部、H型 β ゼオライト (以下 β ゼオライトと記す) (SiQ, \angle Al, Q, = 100) 50 部、シリカゾル (固形 β 20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に15 Qq/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 1 と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合層の上に10 Qq/Lの β Pt/Al, Q, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPt/CeQ, 層上に50 β L コートし、乾燥、焼成を行った。対角は、実施例 1 と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPt/CeQ, 層上に50 β L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B9)を得た。排気流入側に(触媒 A1)、排気流出側に(吸着触媒 B9)を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 9)を得た。

【0025】実施例10

H型 Z S M - 5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 50 部、H型 B ゼ オライト (SiQ, /Al, Q, = 100) 50 部、シリカゾル (固 形分 20%) 215 部、10% 硝酸 100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5 と B ゼ オライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 2 と同方法で Z S M - 5 と B ゼ オライトの混合層の上に100g/LのPd/Al, Q, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPd/Al, Q, 層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 10)を得た。排気流入側に(触媒 A 1)、排気流出側に(吸着触媒 B 10)を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 10)を得た。

【0026】実施例11

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 67 部、H型βゼ オライト (SiO, /Al, O, = 100) 33 部、シリカゾル(固 形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポッ トに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とBゼオラ イトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同 方法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成 を行った。次に、実施例1と同方法で2SM-5とβゼ オライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO, 触媒層をコ ートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方 10 法でRh/Al,O。触媒層をPt/CeO,層上に50 g/L コート し、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B11)を得た。排気 流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B11) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-11)を得た。

【0027】実施例12

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 67 部、H型Bゼ オライト (SiO₂ /Al₂O₃ = 100) 33 部、シリカゾル(固 形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポッ トに仕込み、実施例1と同方法で25M-5とβゼオラ イトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同 方法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成 を行った。次に、実施例2と同方法で2SM-5とβゼ オライトの混合層の上に100g/LのPd/Al,O, 触媒層を コートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同 方法でRh/Al,O,触媒層をPd/Al,O,層上に50 g/L コ ートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B12)を得た。 排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B 12)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-12)を得た。

【0028】実施例13

H型USY (SiQ, /A7, Q, = 50) 100 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器 ポットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを 製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上 に150q/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施 例1と同方法でUSY層の上に100g/LのPt/CeO.触媒 層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1 と同方法でRh/A7,0, 触媒層をPt/CeO,層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 13)を得 た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触 媒B13) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-13) を得

【0029】実施例14

H型USY (Sio, /Al, 0, = 50) 100 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器 ポットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを 製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上 に150a/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施 例2と同方法でUSY層の上に100g/LのPd/Al,O,触 媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法でRh/Al,O, 触媒層をPd/Al,O, 層上に50 g 50 次に、実施例2と同方法でモルデナイト層の上に100g/

/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B14)を 得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着 触媒B14)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-14)を得

【0030】実施例15

H型βゼオライト (SiO, /Al, O, =100) 100部、シリカ ゾル(固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を 磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でβゼオライト スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノ リス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。 次に、実施例1と同方法でBゼオライト層の上に100a/ LのPt/CeQ、触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。 さらに、実施例1と同方法でRh/Al,O, 触媒層をPt/Ce O.層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着 触媒 B15) を得た。排気流入側に(触媒 A1)、排気流 出側に(吸着触媒B15)を組合せ、(タンデム型吸着触 媒-15)を得た。

【0031】実施例16

H型βゼオライト (SiQ, /Al, O, =100) 100部、シリカ ゾル(固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を 磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でβゼオライト スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノ リス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。 次に、実施例2と同方法でβゼオライト層の上に100g/ LのPd/Al,O, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行っ た。さらに、実施例1と同方法でRh/A72O3 触媒層をPd /Al,O, 層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、 (吸着触媒B16)を得た。排気流入側に(触媒A1)、 排気流出側に(吸着触媒B16)を組合せ、(タンデム型 吸着触媒-16)を得た。

【0032】実施例17

H型モルデナイト (SiQ /Al, O, = 200) 100部、シリカ ゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を 磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイト スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノ リス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。 次に、実施例1と同方法でモルデナイト層の上に100g/ LのPt/CeO、触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。 さらに、実施例1と同方法でRh/A7,0,触媒層をPt/Ce O. 層上に50 q/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着 触媒 B17) を得た。排気流入側に(触媒 A1)、排気流 出側に(吸着触媒B17)を組合せ、(タンデム型吸着触 媒-17)を得た。

【0033】実施例18

H型モルデナイト (SiO, /Al, O, = 200) 100部、シリカ ゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100 部、水15部を 磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイト スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノ リス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。

10

LのPt/Al,O, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行っ た。さらに、実施例1と同方法でRh/Al,O, 触媒層をPd /A1, O。層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、 (吸着触媒 B18)を得た。排気流入側に(触媒 A1)、 排気流出側に(吸着触媒B18)を組合せ、(タンデム型 吸着触媒-18)を得た。

【0034】実施例19

H型ZSM-5 (SiQ, /A1, Q, = 700) 34 部、H型US Y (SiQ, /A7, O, = 50) 33部、H型モルデナイト (SiQ, /Al, Q, = 200) 33 部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実 施例1と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの 混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法で モノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行っ た。次に、実施例1と同方法でZSM-5、USY、モ ルデナイトの混合層の上に100g/LのPt/CeO、触媒層を コートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同 方法でRh/Al,O, 触媒層をPt/CeO, 層上に50 g/L コー トし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B19)を得た。排 気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B1 9) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-19) を得た。

【0035】実施例20

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、H型US Y (SiQ, /Al, Q, = 50) 33部、H型モルデナイト (SiQ, /Al, O, = 200) 33 部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実 施例1と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの 混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法で モノリス担体上に150q/L コートし、乾燥、焼成を行っ た。次に、実施例2と同方法でZSM-5、USY、モ 30 ルデナイトの混合層の上に100g/LのPd/A7,O、触媒層 をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と 同方法でRh/Al,O, 触媒層をPd/Al,O, 層上に50 q/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 20)を得 た。排気流入側に(触媒Al)、排気流出側に(吸着触 媒B20)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-20)を得 た。

【0036】実施例21

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、H型US Y (SiQ, /Al, Q, = 50) 33部、H型βゼオライト (SiQ, /Al, O = 100) 33 部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実 施例1と同方法でZSM-5、USY、βゼオライトの 混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法で モノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行っ た。次に、実施例1と同方法で2SM-5、USY、B ゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO、触媒層を コートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同 方法でRh/Al, O, 触媒層をPt/CeO, 層上に50 g/L コー

気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B2 1) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-21) を得た。 【0037】実施例22

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、H型US Y (SiO, /Al, O, = 50) 33部、H型Bゼオライト (SiO, /Al, O, =100) 33 部、シリカゾル(固形分20%)215 部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実 施例1と同方法でZSM-5、USY、βゼオライトの 混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法で モノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行っ た。次に、実施例2と同方法でZSM-5、USY、B ゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al,O,触媒層 をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と 同方法でRh/Al, O, 触媒層をPd/Al, O, 層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B22)を得 た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触 媒B22)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-22)を得

【0038】実施例23

H型ZSM-5 (SiQ, /A], Q, = 700) 34 部、Agをイオ ン交換したZSM-5 (以下、Ag-ZSM-5と記す) (Ag担持量5重量%、SiQ, /Al, Q, = 30) 33部、H型U SY (SiO, /Al, O, = 50) 33部、シリカゾル(固形分20 %) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕 込み、実施例1と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1と同方法でモノリス担体上に150q/L コートし、乾 燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Aq-ZSM-5、USYの混合層の上に100q/Lの Pt/CeO。触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。 さら に、実施例1と同方法でRh/Al,O, 触媒層をPt/CeO,層 上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B23) を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側 に(吸着触媒B23)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-23) を得た。

【0039】実施例24

H型ZSM-5 (SiO, /Al, O, = 700) 34 部、Ao担持Z SM-5 (Aq担持量5重量%、SiQ, /A1, O, = 30) 33 部、H型USY (SiQ /Al, Q = 50) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器 ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そし て、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/L コー トし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法で ZSM-5、Ag-ZSM-5、USYの混合層の上に10 Og/LのPd/Al,O, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行 った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al,O, 触媒層を Pd/A1, O, 層上に50 q/L コートし、乾燥、焼成を行 い、(吸着触媒B24)を得た。排気流入側に(触媒A トし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 21) を得た。排 50 1)、排気流出側に(吸着触媒 B 24) を組合せ、(タン

10

11

デム型吸着触媒-24)を得た。

【0040】実施例25

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、Pdをイオ ン交換した ZSM-5 (以下、Pd-ZSM-5と記す) (Pd担持量2重量%、SiO, /Al, O, = 30) 33部、H型U SY (SiQ, /Al, Q, = 50) 33部、シリカゾル (固形分20 %) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕 込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1と同方法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾 燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合層の上に100g/Lの Pt/CeO。触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さら に、実施例1と同方法でRh/A7,0,触媒層をPt/CeO,層 上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B25) を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側 に(吸着触媒B25)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-25) を得た。

【0041】実施例26

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, =700) 34 部、Pd担持Z 20 SM-5 (Pd担持量2重量%、SiQ, /Al, Q, =30) 33 部、H型USY (SiQ, /Al, Q, =50) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合層の上に10 0q/LのPd/Al, Q, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al, Q, 触媒層を 30 Pd/Al, Q, 層上に50 q/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B26)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B26)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-26)を得た。

【0042】実施例27

H型 Z S M - 5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、Ag担持 Z S M - 5 (Aq担持量 5 重量%、SiQ, /Al, Q, = 30) 33 部、H型 β ゼオライト (SiQ, /Al, Q, = 100) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、Aq - Z S M - 5、β ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、 Aq - Z S M - 5、 β ゼオライトの混合層の上に100g/L のPt/CeQ, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al, Q, 触媒層を Pt/CeQ, 層上に50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 27)を得た。排気流入側に(触媒 A 1)、排気流出側に(吸着触媒 B 27)を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 27)を得た。

【0043】実施例28

H型 Z S M - 5 (SiQ, /Al, Q, =700) 34 部、Aが担持 Z S M - 5 (Aの担持量 5 重量%、SiQ, /Al, Q, =30) 33 部、H型 B ゼオライト (SiQ, /Al, Q, =100) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、Aq - Z S M - 5、 B ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150q/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 2 と同方法で Z S M - 5、Aq - Z S M - 5、 B ゼオライトの混合層の上に100q/L の P d / Al, Q, 触媒層を コートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で R h / Al, Q, 触媒層を P d / Al, Q, 層上に 50 q / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 28)を得た。排気流入側に(触媒 A 1)、排気流出側に(吸着触媒 B 28)を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 28)を得た。

12

【0044】実施例29

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, =700) 34 部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、SiQ, /Al, Q, =30) 33 部、H型βゼオライト (SiQ, /Al, Q, =100) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100q/LのPt/CeQ, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPt/CeQ, 層上に50 q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B29)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B29)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-29)を得た。

【0045】実施例30

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 34 部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、SiQ, /Al, Q, = 30) 33 部、H型βゼオライト (SiQ, /Al, Q, = 100) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150q/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100q/LのPd/Al, Q, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al, Q, 触媒層をPd/Al, Q, 層上に50 q/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B30)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B30)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-30)を得た。

【0046】実施例31

50 H型2SM-5 (SiO, /Al, O, = 700) 50 部、Agをイオ

ン交換したUSY(以下、Ag-USYと記す)(Ag担持 置5重量%、SiO, /Al, O, = 12) 50部、シリカゾル(固 形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部を磁器ポッ トに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Aq-US Yの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方 法でモノリス担体上に150g/L コートし、乾燥、焼成を 行った。次に、実施例1と同方法で2SM-5、Aq-U SYの混合層の上に100g/LのPt/CeO、触媒層をコート し、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法で Rh/Al,O, 触媒層をPt/CeO,層上に50 g/L コートし、 乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B31)を得た。排気流入 側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B31)を組 合せ、(タンデム型吸着触媒-31)を得た。

【0047】実施例32

H型ZSM-5 (SiQ, /Al, Q, = 700) 50 部、Ag-US Y (Ag担持量5重量%、SiQ, /Al, O, =12) 50部、シリ カゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸100 部、水15部 を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法で25M-5、Ag-USYの混合スラリーを製造した。そして、実 施例1と同方法でモノリス担体上に150g/L コートし、 乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM -5、Ag-USYの混合層の上に100g/LのPd/Al,O, 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施 例1と同方法でRh/Al,O, 触媒層をPd/Al,O, 層上に50 a/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B32) を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸 着触媒B32)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-32)を 得た。

【0048】実施例33

実施例 1 と同方法でPd/CeO。層を200g/L コートし、乾 30 燥、焼成を行った。さらに、同方法でPd/CeO。層上にRh /Al,O, 層を50 a/L ートし、乾燥後、雰囲気650 ℃で 3時間の焼成を行い、(触媒A2)を得た。排気流入側 に(触媒A2)、排気流出側に(吸着触媒B5)を組合 せ、(タンデム型吸着触媒-33)を得た。

【0049】実施例34

* [0054]

①ガス組成 エンジン始動時 (0~125 秒) 芳香族 44.4%

オレフィン

エンジン暖気時(125~505 秒)

パラフィン 20.1%

②流入側触媒Aの入口温度 0秒 25℃ 100秒 190℃

200秒 340℃ 300秒 470℃

400秒 420℃

500秒 400℃

【0055】尚評価に当たっては図1示すようにエンジ ン1のエギゾーストマニホールド2にプリ三元触媒3

*排気流入側に(触媒A2)、排気流出側に(吸着触媒B 9) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-33) を得た。 【0050】比較例1

H型USY (Sio, /AI, O, = 50) を100 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸水100 部、水15部を磁 器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコー トスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に15 Oq/Lコート、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒B35)を 得た。排気流入側に(吸着触媒35)、排出流出側に(触 媒A1)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-35)を得

【0051】比較例2

H型USY (SiQ, /Al, O, =7) を100 部、シリカゾル (固形分20%) 215 部、10%硝酸水100 部、水15部を磁 器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコー トスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に15 Og/Lコート、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-36)を 得た。排気流入側に(吸着触媒 B 36)、排出流出側に (触媒A1)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-36)を 20 得た。

【0052】比較例3

排気流入側に(吸着触媒B13)、排気流出側に(触媒A 1)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-37)を得た。 【0053】試験例

実施例1~34および比較例1~4の触媒Aと吸着触媒B を用いたタンデム型吸着触媒を使用して下記評価条件で HC吸着・浄化特性評価 (FTP75Abaq)を日産自動車 (株) 製車両(排気量3リットル)を用いて行った。各 吸着触媒Bの浄化特性は吸着触媒未装着システム(触媒 Aのみ)と性能比較を行なった。即ち、評価は、(1) エ ンジン始動時に排出されるHCの吸着能を評価するため Abag0~125 秒間のエミッション低減率を測定し、(2) エンジン始動時および昇温後のHCの吸着浄化能を評価 するためAbagO~505 秒間のエミッション低減率を測定 した。

> パラフィン 33.3%

22.3%

芳香族 43.7%

オレフィン 36.2%

(0.5L) として40g/cfのPt/RhがPt:Rh=5:1の比で 担持した触媒を、850°Cで100時間エンジン耐久(燃焼 カット有) したPt-Rh系触媒の耐久品を配置し、床下三 元触媒A 4 (1.3 L)の後に吸着触媒B 5 (1.3 L)を装着 した排ガス浄化装置を用い、吸着触媒B未装着の場合と 性能比較を行った。評価結果を表1に示す。

[0056]

50 【表1】

15

H C 低 減 本 (Abag)					
触媒番号		0~505 8	旗 考		
タンデム型	47.8	10.1	実施例1		
吸着触媒 1	1		7		
" 2	47.8	10.4	7 2		
- 3	60.3	19.2	<i>"</i> 3		
~ 4	60.2	21.5	<i>"</i> 4		
- 5	60.7	19.5	* 5		
" 6	60.7	21.7	7 6		
~ 7	50.8	17.0	~ 7		
* 8	50.8	17.3	- 8		
" 9	60.9	21.7	~ 9		
~ 10	61.4	21.8	7 10		
~ 11	61.4	21.9	₹ 11		
~ 12	48.4	22.1	~ 12		
~ 13	38.5	16.9	~ 13		
~ 14	38.5	17.0	* 14		
- 15	54.0	19.0	* 15		
- 16	54.0	19.2	7 16		
~ 17	48.1	13.3	* 17		
~ 18	48.1	13.3	~ 18		
- 19	61.1	19.0	~ 19		
~ 20	61.1	19.1	~ 20		
- 21	61.6	22.1	~ 21		
~ 22	61.6	22.2	₹ 22		
~ 23	61.9	22.5	~ 23		
~ 24	61.9	22.7	- 24		
~ 25	6D.4	19.4	~ 25		
* 26	60.5	21.8	~ 26		
~ 27	62.1	22.9	~ 27		
~ 28	62.2	22.9	~ 28		
~ 29	60.6	19.3	~ 29		
~ 30	60.6	19.3	~ 30		
→ 31	61.1	19.9	7 31		
~ 32	61.1	19.9	~ 32		
~ 33	60.8	20.8	~ 33		
~ 34	60.9	21.9	<i>"</i> 34		
~ 35	39.4	0	比較例1		
* 36	2.0	0	~ Z		
~ 37	39.4	13.1	7 3		

* [0057]

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の排ガス浄化装置においては、担体上に触媒活性成分を含む無機物をコートした触媒を排気流入側に配置し、担体上にHC吸着に有効なゼオライトからなる吸着層の上に、好ましくは触媒層がコートされた吸着触媒を排気流出側に配置することにより、吸着層からHCが脱離し始める温度においても、脱離したHCが良好に浄化される。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】試験例に用いた排ガス浄化装置の系統図である。

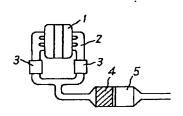
【符号の説明】

- 1 エンジン
- 2 エキゾーストマニホールド
- 3 プリ三元触媒
- 4 触媒A
- 5 吸着触媒B

20

*****30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
B01J	29/44	ZAB	A		
	29/80	ZAB	A		
	35/02	ZAB	•		
FOIN	3/20	ZAB	I		